

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182423

(P2002-182423A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-ロ-ド* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 2	G 0 3 G 9/08	3 7 2 2 H 0 0 5
	3 7 4		3 7 4
	3 7 5		3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-384283(P2000-384283)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成12年12月18日 (2000.12.18)	(72) 発明者	重森 和法 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		F ターム (参考)	2H005 A008 CA03 CA12 CB07 CB13 EA05

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 再生紙でも優れた画像が得られるトナーを提供すること。

【解決手段】 平均粒径が0.05～1 μmの有機微粒子と、平均粒径が0.03～1 μmの球形のシリカ微粒子と、シロキサン化合物で疎水化処理された平均粒径が5～40 nmの無機微粒子とを外添剤として、着色粒子に添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、該外添剤が平均粒径0.05～1 μ mの有機微粒子と、平均粒径0.03～1 μ mのシリカ微粒子と、シロキサン化合物で疎水化処理された平均粒径が5～40nmの無機微粒子とを含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 静電潜像が記録された感光体表面に請求項1記載のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像され、次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。トナーとしては、一般に、結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉砕、分級することにより着色粒子を得る粉砕法トナー、あるいは結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、重合温度に加熱し、重合後、研過、洗浄、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る重合法トナーとが一般的に使用されている。こうした方法により、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することはできるが、より高画質であること、高温高湿や低温低湿などの劣悪な環境下でも安定した画質を与えることなど高画質への要請は高まる一方である。

【0003】こうした要請に、結着樹脂の設計や、帯電制御剤や離型剤などの機能性成分を着色粒子に含有させることで対応する提案がされているほか、得られた着色粒子に有機又は無機の微粒子で代表される外添剤を添加して、トナーの画質向上を図る提案もある。例えば、特開平6-194864号公報は、外添剤として、シリカ微粒子と有機微粒子とを併用することで、重合トナーに十分な流動性と帯電性を確保し、良好な画質が得られることを開示している。特開平4-186251号公報は、外添剤として、酸化チタンやアルミナなどの流動性向上剤と、有機微粒子と、重量平均粒径0.2～2.5 μ mの含ケイ素化合物とを用いることを提案している。当該公報の実施例において、こうした成分の外添剤を、ポリエステル系粉砕トナーに添加して得られる二成分系トナーは、有機半導体(OPC)感光体を用いたカラー画像を電子写真方式で得る場合、感光体を痛めるこ

となく鮮明な画像の連続印刷を可能にすることが示されている。また、特開平11-327194号公報では、非磁性の粉砕トナーに外添剤として、粒径20～50nmの球形のシリカや酸化チタンなどの球形微粒子と、粒径50～300nmの球形酸化物微粒子とを併用すると、温度や湿度の変化があっても良好な画質を形成できると報告されている。

【0004】ところで近年、環境保護の観点から、オフィスを中心に再生紙の利用が広がっている。またオフィスでは、連続印刷の機会が多く、高速印刷機が使用される傾向にある。従って、ここ最近では高速印刷機で再生紙に連続印刷しても良好な画質は必要とされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、転写材として再生紙を使用しても、様々な環境において、長時間連続印刷してもカブリ、カスレ及びフィリング等がなく、高い印字濃度の画像を得ることができるトナー、特に補給時にカブリが発生することのないトナーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定粒径の有機微粒子とシリカ微粒子、及びシロキサン化合物で処理された特定粒径の無機微粒子を含有する外添剤を用いることで、上記目的が達成されることを見出し、この見出しに基づいて本発明を完成するに至った。かくして、本発明によれば、少なくとも着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、該外添剤が平均粒径0.05～1 μ mの有機微粒子と、平均粒径0.03～1 μ mの球形のシリカ微粒子と、シロキサン化合物で疎水化処理された平均粒径が5～40nmの無機微粒子とを含有することを特徴とするトナーが提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーは、少なくとも着色粒子と外添剤とからなる。

【0008】本発明に使用される着色粒子は、着色剤及び結着樹脂を含有してなり、例えば、①結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉砕、分級することにより着色粒子を得る粉砕法、②結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒中に懸濁させ、所定温度まで加熱して重合を開始し、重合終了後に研過、洗浄、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る重合法、③乳化重合や懸濁重合により得た結着樹脂の粒子と、着色剤並びに帯電制御剤を含有してなる粒子とを、結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、研過、乾燥することにより着色粒

子を得る会合法、④親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して乾相、その後乾燥することにより着色粒子を得る乾相乳化法等により製造することができるが、ドット再現性の良好な画質を与えるトナーを得る観点から、重合法により得られたトナーを使用することが好ましい。また、着色粒子は異なる重合体を組み合わせて得られるカプセル構造（以下、コアシェル構造ということがある。）にすることもできる。

【0009】着色粒子の球形度は、特に限定されないが、通常1～1.3である。球形度がこの範囲であると流動性が良くなり、現像性が向上（トナーが感光体に移動しやすくなる）し、また転写性も向上（カブリが発生し難くなる）する。また、着色粒子の粒径は、体積平均粒径（dv）が3～12 μm 、好ましくは4～10 μm であり、体積平均粒径と個数平均粒径（dn）の比（dv/dn）が1～1.3の範囲のものであることが望ましい。ここで、本発明でいう球形度（Sc/Sr）とは、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（Sc）を粒子の実質投影面積（Sr）で割った値である。

【0010】結着樹脂としては、従来からトナーに広く用いられている樹脂類、例えば、ポリスチレン、ポリパークロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-パークロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0011】結着樹脂を製造するために用いられる好ましい重合性単体として、モノビニル単体を使用することができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、

α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペノールケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単体が挙げられる。モノビニル単体は、単独で用いてもよいし、複数の単体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単体のうち、スチレン系単体や、スチレン系単体とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0012】結着樹脂を製造するにあたり、架橋性単体および架橋性重合体などの架橋性化合物を重合性単体と共に用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等の2個のビニル基を有する他のジビニル化合物；ペンタエリトリールアクリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等の3個以上のビニル基を有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリマー（水酸基含有ポリエチレン、水酸基含有ポリプロピレン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）と、エチレン性不飽和カルボン酸（アクリル酸やメタクリル酸等）とのエステル等を挙げることができる。これらの架橋性単体および架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、重合性単体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。こうした重合性単体や架橋性化合物が重合して結着樹脂となる。

【0013】結着樹脂を製造するために用いる重合開始

剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノノ草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジプロパン)二硫酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルセルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシシバレート、 α -ヘキシルパーオキシシバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカボネート、ジ- α -ブチルパーオキシソフタレート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物質類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0014】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性・油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、更に好ましくは0.5~10重量部用いる。また、結着樹脂を製造するにあたり、更に分子量調整剤などを添加することもできる。

【0015】着色粒子に含まれる着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および/または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20~40nmであるものを用いる。20nmより小さいカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなると、環境安全上の問題が起ることがある。

【0016】フルカールトナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. 1. ビグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. 1. ビグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、16

3、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. 1. ビグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. 1. ビグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。こうした着色剤の使用量は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して1~10重量部である。

10 【0017】トナーの性能を向上させるため、離型剤や帯電制御剤などが添加できる。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエボキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエボキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、モロウ、ホババなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライトなどの鉱物系ワックス；フィッシュアトロープエウワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリストート、ペンタエリスリトールテトララウリミド、ジペンタエリスリトールヘキサミドなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

30 【0018】これら離型剤は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線における昇温時の吸熱ピーク温度が、通常30~200℃、好ましくは40~160℃である。上記した離型剤の中でも、合成ワックス（特にフィッシュアトロープエウワックス）、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。これらの中でも、吸熱ピーク温度が50~120℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同ピーク温度が50~80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物が、トナーの定着温度を低く設定でき、且つトナーが定着ロールに付着し難い等のことから更に好ましい。また、分子量が1000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対して5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは定着温度低下に顕著な効果を示すので特に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D 3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、結着樹脂または結着樹脂を得るために用いる重合性単量体100重量部に対して、0.5~50重量部、好ましくは1~20重量部を用いる。

【0019】帯電制御剤は、トナーの帯電性を向上させるために、着色粒子中に含有させることが好ましい。帯電制御剤としては、各種の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤としては、例えば、ポントロンN01（オリエント化学社製）、ニグロソルベスEX（オリエント化学社製）、スビロンブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-81（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、ポントロンE-89（オリエント化学社製）、ポントロンF-21（オリエント化学社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ケ谷化学社製）、TNS-4-2（保土ケ谷化学社製）、LR-147（日本カーリット社製）等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体や特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御剤（帯電制御樹脂）を用いることができる。帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができると好ましい。帯電制御剤は、結着樹脂または重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～7重量部の割合で用いられる。

【0020】着色粒子は磁性材料を含有していても良い。この場合使われる材料としては、マグネタイト、アーク酸鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錳、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマ、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンタム、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等があげられる。

【0021】重合法による製造は、通常、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによって行われる。重合を安定に行うために、反応液に分散安定剤を添加することができる。分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を用いることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水

酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また洗浄後の分散安定剤の残存量が少なく、画像に悪影響を及ぼすことが少ないので好適である。

【0022】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。また、水溶性多価金属塩と水酸化アルカリ金属塩の反応比率は、水溶性多価金属塩に対する水酸化アルカリ金属塩の化学当量比をAとすると、 $0.4 \leq A \leq 1.0$ の範囲である。

【0023】難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5 μm 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1 μm 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が悪れ、またトナーの保存性が低下する。

【0024】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用される。この割合が低すぎると、重合体粒子の凝集物が生成し易くなり、逆に、この割合が高すぎると、トナー粒径の分布が広くなるので、分級によって、収率が低下する。

【0025】着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる構造、所謂コアシェル構造（カプセル構造ともいう）の粒子とすることができ、コアシェル構造粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができると好ましい。コアシェル構造の着色粒子は粉砕法により得られたものでも、懸濁重合法や乳化重合法により得られたものであっても良い。

【0026】コアシェル粒子の場合、コア粒子の体積平均粒径は特に限定されないが、通常2～10 μm 、好ましくは2～9 μm 、より好ましくは3～8 μm である。また、体積平均粒径（dv）/個数平均粒径（dp）も特に限定されないが、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。

【0027】コアシェル粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20～99/90、1で用いられる。シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

【0028】コアシェル粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001～1 μm 、好ましくは0.003～0.5 μm 、より好ましくは0.005～0.2 μm であ

る。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル構造の着色粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われているだけでもよい。コアシェル粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0029】コアシェル粒子を製造する方法としては、スプレッドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法を採用することができる。特に *in situ* 重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0030】*in situ*重合法によるカプセルトナーの製造法を以下に説明する。分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体（コア用重合性単量体組成物（コア用単量体組成物）を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア粒子を製造し、更に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでカプセルトナーを得ることができる。コア粒子は、上述した懸濁重合法により得られるトナーと同じ要領で得ることができる。

【0031】コア用単量体として、上述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常60℃以下、好ましくは40～60℃の重合体を形成しうるものがコア用単量体として好適である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、逆にガラス転移温度が低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は前記モノビニル単量体または架橋性化合物の中から選択し、その1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0032】カプセルトナーの場合、コア粒子の体積平均粒径は、通常2～10μm、好ましくは2～9μm、より好ましくは3～8μmが好ましい。また、体積平均粒径（*d_v*）/数値平均粒径（*d_n*）は、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。こうした粒径や粒径分布を持つトナーは、上述した懸濁重合によって得ることができる。

【0033】得られたコア粒子に、シェル用単量体を添加し、再び重合することでカプセルトナーのシェル層が形成される。シェル形成の具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体

を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用単量体は反応系中に一括して添加する、またはアランジヤボンなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0034】シェル用単量体は、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものであるのが望ましい。シェル用単量体を構成する単量体として、ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0035】シェル用単量体からなる重合体のガラス転移温度が少なくともコア粒子用単量体からなる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存安定性を向上させるために、通常50～130℃、好ましくは60～120℃、より好ましくは80～110℃である。コア粒子用単量体からなる重合体とシェル用単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。

【0036】シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがカプセルトナーを得やすくするために好ましい。シェル用単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0037】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二酸塩、2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレッドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、0.001～1重量％である。

【0038】コア用単量体およびシェル用単量体は、通常80/20～99/9、0/1（重量比）で使用される。シェル用単量体の割合が過小であると保存性改善効果が小さく、逆に、過大であると定着温度の低減の改善効果が小さくなる。

【0039】本発明では、外添剤が平均粒径0.05～1μmの有機微粒子と、平均粒径0.03～1μmのシリカ微粒子と、シリコキヤ化合物で疎水化処理された平均粒径が5～40nmの無機微粒子とを含有する。

【0040】有機微粒子は、その体積平均粒径が0.05～1μm、好ましくは0.1～0.8μmである。球

形態は特に限定されないが、通常1～1.3、好ましくは1～1.2である。体積平均粒径が小さすぎるとフィルミングの発生が防止できない場合があり、逆に大きすぎると流動性が低下する場合がある。球形度がこの範囲であると流動性が良くなり、現像性が向上（トナーが感光体に移動しやすくなる）し、また転写性も向上（カブリが発生し難くなる）する。

【0041】有機微粒子のガラス転移温度は特に限定されないが、粒子同士のプロッキングを抑制するという点から、微粒子を構成する化合物のガラス転移温度は、通常60～250℃、好ましくは80～200℃である。有機微粒子を構成する化合物として、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ウレタン重合体、ポリアミド重合体、塩化ビニル重合体、塩化ビニリデン重合体、セルロース等が挙げられ、これらの中でも、メタクリル酸エステル重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられ、これらの中でも、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコアシェル型粒子が好ましい。

【0042】有機微粒子の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.5重量部である。この量が少ないとフィルミングが起こり易く、逆に多くなると流動性が悪くなりカスレ易くなることがある。

【0043】シリカ微粒子は、その体積平均粒径が0.03～1μm、好ましくは0.05～0.5μmである。球形度は特に限定されないが、通常1～1.3、好ましくは1～1.2である。体積平均粒径が小さすぎるとフィルミングの発生が防止できない場合があり、逆に大きすぎると流動性が低下する場合がある。球形度がこの範囲であると流動性が良くなり、現像性が向上（トナーが感光体に移動しやすくなる）し、また転写性も向上（カブリが発生し難くなる）する。

【0044】上記したシリカ微粒子は、メタノール法で測定される疎水化度が、通常30～90%、好ましくは50～80%である。疎水化度が小さいと環境による影響が大きく、特に高温高湿下で帯電低下が起こり、カブリが発生し易くなることがあり、逆に大きいと低温低湿下で帯電上昇が起こり、印字濃度の低下が生じることがある。疎水化処理は、公知の方法、例えば、特開昭46-5782号公報記載の炭素数1～3の有機基を有するシラン化合物で処理する方法、特開昭55-120041号公報記載のトリメチルシロキサン基で処理する方法、特開昭58-132757号公報記載の炭素原子数が5以上の飽和若しくは不飽和の脂肪族有機基又は少なくとも1つの炭素水素環を有する炭素原子数が8以上の

有機基を有するシラン化合物で処理する方法等が挙げられる。また、特開平7-330324号公報記載のトリメチルシロキサン基で末端封鎖された難揮発性のポリジメチルシロキサン（シリル化剤）で処理する方法が、高温高湿下でもカブリの発生が抑えられ、高い印字濃度の画像が得られるので好ましい。

【0045】シリカ微粒子の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.05～1重量部、好ましくは0.1～0.5重量部用いる。添加量が少ないと研磨効果小さくなり、フィルミングの発生を抑えられなくなり、逆に多いと流動性が悪くなり、カスレが発生し易くなることがある。

【0046】本発明で使用するシロキサン化合物で疎水化処理された無機微粒子は、平均粒径が5～40nm、好ましくは10～30nmである。また、球形度は特に限定されないが、通常1～1.3、好ましくは1～1.2であり、テトラヒドロフラタで抽出されるシロキサン化合物量が、通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下である。平均粒径が小さすぎると低温低湿時に帯電量が増加して印字濃度が低下することがあり、逆に大きすぎると高温高湿時に帯電量が低下してカブリが多くなることがある。また、球形度がこの範囲であるとは流動性が良くなり、現像性が向上（トナーが感光体に移動しやすくなる）し、転写性も向上（カブリが発生し難くなる）する。一方、抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下の場合にカブリが発生を抑えることができる。抽出量は後述の方法によって求めた。

【0047】本発明で使用するシロキサン化合物で疎水化処理された無機微粒子は、市販のものを使用できる

が、例えば、特開平7-330324号公報に記載されている方法、具体的には熱分解法により得られた珪酸（シリカ）に、トリメチルシロキサンで末端封鎖された難揮発性のポリジメチルシロキサン（シリル化剤）を液状で細かく噴霧されたエアゾール形で混合し、180℃で15分間攪拌した後、乾燥機中で、300℃で120分間程度の空率を流しながら精製させることによって得ることが可能である。処理に使用するシロキサン化合物では、アルキルシクロテトラシロキサンが好ましく、その中でもオクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。この方法により処理されたシリカ微粒子を外添剤として使用すること、何故にカブリが改善されるか定かではないが、恐らく、このような特定のシロキサン化合物を特定の反応条件にすることによって、シリカ微粒子の表面に存在する吸水性の高いシラノール基が、シリル化剤と効率よく反応して（化学的に固着される）、シロキサン基が導入され疎水性が高まる為に環境（大気中の湿度）に影響され難くなり、カブリが改善できると推定している。

【0048】このような無機微粒子としては、例えば、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸

化鈣、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどを用いることができるが、カブリやカスレの発生を抑制することを考慮すると、シリカ及び酸化チタンが好ましい。

【0049】無機微粒子は、メタノール法という方法で測定される疎水化度が通常30〜90%、好ましくは40〜80%である。疎水化度が小さいと環境による影響が大きく、特に高温高湿条件下でカブリが発生し易くなる。特に関心される。

【0050】無機微粒子の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.05〜1重量部、好ましくは0.1〜0.5重量部用いる。添加量が少ないと研削効果が小さくなり、フィルミングの発生を抑えられなくなり、逆に多いと流動性が悪くなり、カスレが発生し易くなる。

【0051】着色粒子と、外添剤である有機微粒子、シリカ微粒子及びテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理された無機微粒子とは、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機で混合する。この際、有機微粒子、シリカ微粒子及びテトラヒドロフランで抽出されるシロキサン化合物量が1重量%以下である、シロキサン化合物で疎水化処理された無機微粒子は、ヘンシェルミキサー等で予め溶解しておくことが好ましく、それらはそれぞれ単独で行っても良く、混合した後にしても良い。

【0052】本発明の画像形成方法は、静電潜像が記録された感光体表面に前記のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写することによって画像を形成することができる。

【0053】以下、画像形成方法を、図面を参照して詳細に説明する。尚、以下の説明は非磁性一成分現像方法についてのものであるが、本発明の画像形成方法は、これに限定されず、磁性一成分現像方法、非磁性二成分現像方法、磁性二成分現像方法でも良い。図1に示すように、画像形成装置には、感光体としての感光ドラム1が矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、たとえば、有機感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。

【0054】感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール3、潜像形成手段としてのレーザー光照射装置4、現像手段としての現像ロール7、転写手段としての転写ロール5及びクリーニング装置（図示せず）が配置されている。

【0055】帯電ロールは感光ドラムの表面をプラスまたはマイナスに一律に帯電するためのものであり、帯電ロールに電圧を印加し、且つ帯電ロールを感光ドラムに接触させることにより、感光ドラムの表面を帯電させている。帯電ロール3はコロナ放電による帯電手段に置き

換えることも可能である。

【0056】レーザー光照射装置4は、画像信号に対応した光を感光ドラムの表面に照射し、一様に帯電された感光ドラムの表面に所定のパターンで、光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成する（反転現像の場合）、または光が照射されない部分に静電潜像を形成する（正規現像の場合）ためのものである。その他の潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。

10 【0057】現像ロールは感光ドラム1の静電潜像にトナーを付着させ、可視像を形成するためのものであり、反転現像においては光照射部からのみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部からのみトナーを付着させるように、現像ロールと感光ドラムとの間にバイアス電圧が印加される。

【0058】トナー10が収容される現像装置11内には、現像ロール7と供給ロール9とが設けられている。現像ロールは感光ドラムに一部接触するように近接して配置され、感光ドラムと反対方向8に回転するようになっている。供給ロール9は現像ロール7に接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロールの外周にトナーを供給するようになっている。トナーの供給が平滑に行えるように供給ロールにも、通常、電圧が印加されている。

【0059】現像ロールの周囲において、供給ロールとの接触点から感光ドラムとの接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード8が電置してある。このブレード8は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、トナーへの電荷注入を行うため、 $200\text{V} \sim 600\text{V}$ の電圧が印加されている。そのために、ブレード8の電気抵抗率は 100 の $6 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0060】画像形成装置の現像装置11には、前述の静電荷像現像トナー10が収容されている。転写ロール5は、現像ロールにより形成された感光ドラム表面のトナー像を転写材6に転写するためのものである。転写材としては、紙、OHPシート等が挙げられる。転写手段としては、転写ロール以外にコロナ放電装置や、転写ベルトなどを挙げることができる。

40 【0061】転写材に転写されたトナー像は、定着手段2によって、転写材に固定される。定着手段としては、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。転写材に転写されたトナーを加熱手段により加熱しトナーを溶融させ、溶融したトナーを圧着手段により転写材の表面に押し付け固定する。

【0062】クリーニング装置は、感光ドラムの表面に残留した転写残りトナーを清掃するためのものであり、例えば、清掃用ブレードなどで構成される。なお、このクリーニング装置は、現像ロールによる現像と同時にクリーニングを行う方式を採用する場合には、必ずしも設

置することを要しない。

【0063】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

【0064】[評価方法]

(体積平均粒径と粒径分布) 着色粒子の体積平均粒径 (d_v) 及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 (d_p) との比 (d_v/d_p) は、マルチサイザー (バックマン・コールター社製) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径: 100 μ m、媒体: イソトニイ、濃度 10%、測定粒子個数: 100000 個の条件で行った。
(個数平均粒径) シリカ、有機微粒子の個数平均粒径は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーベックス IID (株) ニレコ製) により、フレーム面積に対する粒子の面積率: 最大 2%、トータル処理粒子数: 100 個の条件で円相当径を算出し、その平均値を求めた。

【0065】(球形度) 粒子の絶対最大長を直径とした円の面積 (S_c) を粒子の実質投影面積 (S_r) で割った値の球形度 (S_c/S_r) は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーベックス IID (株) ニレコ製) により、フレーム面積に対する粒子の面積率: 最大 2%、トータル処理粒子数: 100 個の条件で測定し、計算した 100 個についての平均値である。

【0066】(疎水化度) メタノール法による疎水化度は次に示す測定方法に従って求める。処理された無機微粒子 0.2g を 500ml のビーカーに秤取り、純水 50ml を加え、マグネティックスチラーで攪拌しながら、液面下へメタノールを加えていく。液面上に試料が認められなくなった点を終点とし、次式により疎水化度を算出する。

$$\text{疎水化度 (\%)} = (X / (50 + X)) \times 100$$

$$X: \text{メタノール使用量 (ml)}$$

【0067】(印字濃度及びカブリ) 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (12 枚機) に再生紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する 150 μ m 入れ、温度 23℃及び湿度 50% の (N/N) 環境下で一昼夜放置後、5% 印字濃度で初期から連続印字を行い、トナーが約 50g まで減少したところまで黒ベタ印字を行い、印字濃度とカブリを測定した。次に、トナー 150g を追加して印字試験を行い、トナーが約 50g まで減少した枚数で、同様に印字試験を行った。更に、トナー 150g を追加して、その後 1 万枚印字を継続した。トナー 100g 当りに約 5000 枚印字のできるので、最終的には、2 万枚の印字を行った。この間、

000 枚毎に黒ベタの印字を行いその印字濃度とカブリを調べた。印字濃度は反射濃度計 (マクベス製) で、カブリは白色度計 (日本電色製) で感光体の非画像部のカブリを調べた。カブリは、印字を途中で停止させ、現像後に感光体上の非画像部のトナーを粘着テープ (住友スリーエム社製 スコッチメンデングテープ 810-3-18) に付着させた。それを印字用紙に貼り付け、その白色度 (B) を測定した。同様に、粘着テープだけを印字用紙に貼り付け、その白色度 (A) を測定した。カブリ値は、カブリ (%) = (A - B) の計算式で算出した。この値の小さい方が、カブリが少なくなことを示す。補給カブリは、2 回の補給でカブリ値が最大となった値を補給カブリとした。

【0068】(カスレ) 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (12 枚機) に再生紙をセットして、このプリンターの現像装置に評価する現像剤を入れ、温度 23℃及び湿度 (N/N) 環境下で一昼夜放置後、5% 印字濃度で連続印字を行い、500 枚毎に目視で観察し、カスレの発生する枚数を数えた。最終印字枚数は 2 万枚とした。表中に数字の記載のないものは、2 万枚連続印刷してもカスレが発生しなかった。

【0069】(参考例 1) 釜置置換した攪拌機付きの反応容器に、メチレン 100 部、メチレンスルホン酸ナトリウム 2.5 部、塩化ナトリウム 1.5 部、イオン交換水 4000 部を添加して混合した後、80℃に昇温する。昇温後、2、2'-アゾビス (2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド) (商品名: "VA-086"、和光純薬社製) の 3% 水溶液 500 部を添加して重合を開始した。途中、重合転化率を測定しながら、転化率が 30% に達した時点で、モードデルメルカフタン 0.1 部を添加し、重合開始から 7 時間後に転化率を測定すると 98% であった。次に、メタクリル酸メチル 400 部を 1.5 分間けて添加し、更に 3 時間重合を続けた後に水浴して重合を停止させて、コアシェルの有機微粒子の水分散液を得た。この時、重合転化率は 97%、有機微粒子の個数平均粒子径は 0.38 μ m、球形度は 1.13 であった。

【0070】(実施例 1) スチレン 80 部、n-ブチルアクリレート 20 部、カーボブラック (商品名: #2 5B)、三菱化学社製: 一次粒径 40nm) 7 部、帯電制御剤 (商品名: "スピロブラック TRH"、保土ヶ谷化学社製) 1 部、ジビニルベンゼン 0.5 部、モードデルメルカフタン 1.2 部、およびベンタエリストリールトラスステアレート 10 部を室温下、メデキ型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用重合性単量体組成物を得た。

【0071】他方、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム (水溶性多価金属塩) 10.2 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム (水酸化アルカリ金属) 6.2 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐

々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50％累積値）が0.35 μm で、D90（個数粒径分布の90％累積値）が0.84 μm であった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ＝0.12～704 μm 、測定時間＝30秒、媒体＝イオン交換水の条件で行った。

【0072】一方、メチルメタクリレート（計算T_g＝105℃）3部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェール用重合性単量体の水分散液を得た。シェール用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1％ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3％で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D90が1.6 μm であった。

【0073】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこにエーテルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（商品名：「パーブチルO」、日本油脂社製）6部添加後、エバマイルダーを用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した10Lの反応器に入れ、85℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100％に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、7.2 μm であった。前記シェール用重合性単量体及び水溶性開始剤として2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド〕（商品名：「VA-08」※30

【表1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
着色粒子	100	100	100	100	100	100	100	100
外添剤								
有機微粒子	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3
シリカ微粒子A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0	1.0
シリカ微粒子B	0.2	0.5	—	—	0.2	0.5	—	—
酸化チタン微粒子	—	—	0.2	0.5	—	—	—	—
シリカ微粒子C	—	—	—	—	—	—	—	0.5
印字評価								
印字濃度	1.43	1.45	1.46	1.43	1.43	1.45	1.26	1.46
印字後感光体カブリ	3.6	4.6	4.2	3.8	11.6	8.3	10.6	6.6
補給時カブリ	3.6	4.5	2.8	3.2	17.6	14.3	16.4	12.6
カスレ	無し	無し	無し	無し	5500	6500	7000	12000

【0076】（実施例2～4、比較例1～4）外添剤を表1中に示すように変えた他は、実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に示す。尚、表1中の実施例3及び4では、無機微粒子として、オクタメチルシクロテトラシロキサンで疎水化処理された、THFで抽出されるシロキサン化合物量が0.2％、平均粒径20n

※50

*6」、和光純薬社製）0.3部を蒸留水65部に溶解し、それを反応器に入れた。8時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5のトナー粒子の水分散液を得た。上記により得たコアシェール型着色粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にて酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰返し行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で一昼夜乾燥を行い、着色粒子を得た。着色粒子の体積平均粒径は7.2 μm 、粒径分布の指標である体積平均粒径（dv）／個数平均粒径（dp）は1.23、球形度は1.16であった。

【0074】上述の方法により得られた着色粒子100部と、予めヘンシェルミキサーで解砕した平均粒径0.38 μm で、球形度1.13の参考例で得た有機微粒子0.6部と、ヘンシェルミキサーで解砕した平均粒径0.3 μm で、球形度1.12、疎水化度60％のシリカ微粒子A（商品名「KMPX100」、信越化学工業社製）0.9部、及び無機微粒子として、オクタメチルシクロテトラシロキサンで疎水化処理されたTHFで抽出されるシロキサン化合物量が0.1％、平均粒径14nm、疎水化度75％のシリカ微粒子B（商品名「R-104」、日本アエロジル社製）を、ヘンシェルミキサーで回転数1400rpmの条件で10分間混合して、トナーを得た。得られたトナーについて、印字評価を行った。結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

※m、疎水化度64％の酸化チタン微粒子（商品名「T-805」、日本アエロジル社製）、比較例4では、無機微粒子として、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された平均粒径が12nm、疎水化度65％のシリカ微粒子C（商品名「RX200」、日本アエロジル社製）を使用した。

【0077】表1のトナーの評価結果から、以下のことが分かる。外添剤に本発明で規定する有機微粒子を含有しない比較例1のトナーは、トナー補給時や2万枚印字後に感光体でのカブリや、カスレが発生し易い。外添剤に本発明で規定する平均粒径が0.1～1 μ mのシリカ微粒子を含有しない比較例2のトナーは、トナー補給時や2万枚印字後に感光体でのカブリや、カスレが発生し易い。外添剤に本発明で規定する無機微粒子を含有しない比較例3のトナーは、印字濃度も低く、トナー補給時や2万枚印字後に感光体でのカブリや、カスレが発生し易い。疎水化処理剤がヘキサメチルジシラザンである平均粒径5～40nmの無機微粒子を使用した比較例4のトナーは、トナー補給時のカブリや、カスレが発生し易い。これに対して、本発明の実施例1～4のトナーは、印字濃度が高く、トナー補給時や1万枚印字後に感光体でのカブリや、カスレが発生し難いことがわかる。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、転写材に再生紙を使用しても、高い印字濃度の画像、トナー補給時や1万枚印字後に感光体でのカブリや、カスレが発生し難いトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成方法に使用する画像形成装置の一態様を示す図

【符号の説明】

- 1・・・感光ドラム
- 3・・・帯電ロール
- 4・・・レーザ光照射装置
- 5・・・転写ロール
- 7・・・現像ロール
- 8・・・現像ロール用ブレード
- 9・・・供給ロール
- 10・・・トナー
- 11・・・現像装置

【図1】

